

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PRO
09/942879
08/31/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月 4日

出願番号
Application Number:

特願2000-266539

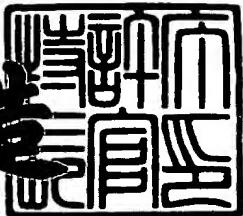
出願人
Applicant(s):

東海ゴム工業株式会社

2001年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3052497

【書類名】 特許願
【整理番号】 POK-00-026
【提出日】 平成12年 9月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B32B 7/00
F16L 11/15

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
【氏名】 西山 高広

【特許出願人】

【識別番号】 000219602
【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097733

【弁理士】

【氏名又は名称】 北川 治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049766
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9806932

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素燃料輸送用ホース、その前処理方法及びその接続構造

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池車における水素燃料の輸送に用いられる複層構造のホースであって、

金属酸化物及び／又は硫黄を含まない加硫剤によって加硫されたゴム材料を用いたゴム最内層と、その外周側の層構造の構成要素である水素ガス不透過性の金属バリア層とを備えることを特徴とする水素燃料輸送用ホース。

【請求項 2】 前記ゴム最内層に用いたゴム材料が次の少なくとも一項目に該当することを特徴とする請求項 1 に記載の水素燃料輸送用ホース。

(1) 耐熱水性のゴム材料である。

(2) 耐酸性及び／又は耐アルカリ性のゴム材料である。

(3) 電気抵抗が $10^6 \Omega \cdot cm$ 以上のゴム材料である。

【請求項 3】 前記ゴム最内層に用いたゴム材料が、エチレンプロピレンジエン3元共重合体ゴム（E P D M），エチレンプロピレンゴム（E P M），シリコーン変性E P D M，シリコーン変性E P M，フッ素ゴム（F K M）又はブチル系ゴムであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項 4】 前記ゴム最内層に用いたゴム材料が、酸化亜鉛を用いない過酸化物加硫によって加硫されたE P D M又はE P Mであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項 5】 前記金属バリア層が、金属の箔膜を樹脂フィルムで接着した金属箔ラミネート層であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項 6】 前記金属箔ラミネート層が、金属の箔膜を樹脂フィルムで接着したテープ状のラミネートシートを一重巻き以上に螺旋巻き又は縦添え巻きすることにより形成されたものであることを特徴とする請求項 5 に記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項 7】 水素燃料輸送用ホースの前記複層構造が、次の少なくとも一

項目に該当することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホース。

- (4) 前記ゴム最内層の外周に接して前記金属バリア層を設けている。
- (5) 前記ゴム最内層の外周側層構造の一部を金属バリア層で構成し、かつその外周側に補強糸層を設けている。
- (6) 内層側より順に、ゴム最内層／金属バリア層／中間ゴム層／補強糸層／ゴム外管層を備える。
- (7) 上記(4)～(6)の複層構造において、少なくとも隣接するゴム最内層と金属バリア層が、あるいは隣接する全ての層間が、 5 kgf/inch 以上の接着強度で接着されている。

【請求項8】 前記請求項7の(6)に記載された中間ゴム層、あるいは前記請求項1～請求項7のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホースの複層構造中に任意に含まれる中間ゴム層が、ブチルゴム(IIR)からなることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項9】 前記請求項7の(6)に記載されたゴム外管層、あるいは前記請求項1～請求項7のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホースの複層構造中に任意に含まれるゴム外管層が、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗を示すゴム材料からなることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項10】 ホース全体としての電気抵抗が、 $10^6 \Omega$ 以上の値を示すことを特徴とする請求項1～請求項9のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項11】 前記水素燃料輸送用ホースを抽出媒体を封入して熱老化条件で処理することにより、実使用下でホース内壁部より溶出され得る配合成分を予め抽出したことを特徴とする請求項1～請求項10のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホース。

【請求項12】 請求項1～請求項11のいずれかに記載の水素燃料輸送用ホースの両端部がSUSパイプと接続され、これらの接続部においてはホース内周面を前記パイプの外周面に対して接着させる処理がなされると共にスリーブ金

具にて加締められていることを特徴とする水素燃料輸送用ホースの接続構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水素燃料輸送用ホース、その前処理方法及びその接続構造に関し、更に詳しくは、非常に透過し易い水素ガスに対する有効なバリア性を実現すると共に、燃料電池車における水素燃料の輸送において起こる特有の問題に対処した水素燃料輸送用ホースと、その特徴を更に効果的に発揮させる前記ホースの前処理方法、及び前記ホースの接続構造に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題や石油の枯渇問題がクローズアップされるに伴い、次世代車両としての燃料電池自動車の開発が進められている。この場合の燃料としては、水素ガスが代表的であり、又、水素生成改質器を用いた場合には、メタノール、メタン等を利用することができる。

【0003】

水素ガスは非常に透過性が高く、可燃性でもあるため、慎重な取扱いが要求される。又、発電効率を上げる目的やセルの乾燥を防ぐ目的で高温水蒸気と混合して用いられるのが通常である。このような燃料電池自動車における水素燃料の輸送管としては、従来、SUS管に代表される金属管が良く用いられている。又、金属の蛇腹管を用いる方法も検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の金属管は柔軟性がないため、コンプレッサー自体の振動や自動車走行時等に燃料電池本体、水素タンク、水素生成改質器等に生じる振動を吸収することができないし、危険な水素ガス漏れを防止するために必要な事故発生時の衝撃吸収性や、関連装置各部の熱膨脹等による変位の吸収も期待できない。

【0005】

金属の蛇腹管は、上記の柔軟性対策としては検討対象となるが、振動を十分に

吸収できる柔軟性を持たせるためには、蛇腹管の金属を0.5mm以下程度に薄肉化する必要があるため、高圧で輸送される水素ガスに対して十分な耐圧性を確保できない。

【0006】

以上の問題とは別に、前記の金属管や金属の蛇腹管においては、金属の管壁部が水素-高温水蒸気混合ガスに対して直接に暴露される。このため、第1に、金属管や金属の蛇腹管から金属イオンが水蒸気の水分中に溶出して、燃料電池触媒の被毒劣化を起こす恐れがある。金属がSUSからなる場合、上記不具合を起こす恐れが相対的に少ないとは言え、触媒被毒で問題となるような金属イオンの微量溶出については必ずしも完全には否定できない。しかも、SUS製の金属管は高価である。第2に、金属管や金属の蛇腹管に対して水素ガスが浸透し、金属の脆化を起こす恐れがある。第3に、水素燃料の輸送管が導電性となるため、燃料電池の電気絶縁性を障害する（燃料電池本体からの漏電を起こす）恐れがある。

【0007】

そこで本発明は、高度の水素ガスバリア性を確保した上で、燃料電池車における水素燃料の輸送において起こり得る固有の問題、即ち「イオン溶出による燃料電池触媒の被毒劣化」、「水素ガス浸透による金属の脆化」及び「燃料電池の電気絶縁性」に対処でき、更に好ましくは柔軟性を確保できる水素燃料輸送用ホースを提供することを、解決すべき課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

(第1発明の構成)

上記課題を解決するための本願第1発明（請求項1に記載の発明）の構成は、燃料電池車における水素燃料の輸送に用いられる複層構造のホースであって、金属酸化物及び／又は硫黄を含まない加硫剤によって加硫されたゴム材料を用いたゴム最内層と、その外周側の層構造の構成要素である水素ガス不透過性の金属バリア層とを備える、水素燃料輸送用ホースである。

【0009】

(第2発明の構成)

上記課題を解決するための本願第2発明（請求項2に記載の発明）の構成は、前記第1発明に係るゴム最内層に用いたゴム材料が次の少なくとも一項目に該当する、水素燃料輸送用ホースである。

- (1) 耐熱水性のゴム材料である。
- (2) 耐酸性及び／又は耐アルカリ性のゴム材料である。
- (3) 電気抵抗が $10^6 \Omega \cdot cm$ 以上のゴム材料である。

【0010】

(第3発明の構成)

上記課題を解決するための本願第3発明（請求項3に記載の発明）の構成は、前記第1発明又は第2発明に係るゴム最内層に用いたゴム材料が、EPM, EPDM,シリコーン変性EPDM, シリコーン変性EPM, FKM又はブチル系ゴムである、水素燃料輸送用ホースである。

【0011】

(第4発明の構成)

上記課題を解決するための本願第4発明（請求項4に記載の発明）の構成は、前記第1発明又は第2発明に係るゴム最内層に用いたゴム材料が、酸化亜鉛を用いない過酸化物加硫によって加硫されたEPDM又はEPMである、水素燃料輸送用ホースである。

【0012】

(第5発明の構成)

上記課題を解決するための本願第5発明（請求項5に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第4発明に係る金属バリア層が、金属の箔膜を樹脂フィルムで接着した金属箔ラミネート層である、水素燃料輸送用ホースである。

【0013】

(第6発明の構成)

上記課題を解決するための本願第6発明（請求項6に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第5発明に係る金属箔ラミネート層が、金属の箔膜を樹脂フィルムで接着したテープ状のラミネートシートを一重巻き以上に螺旋巻き又は縦添え

巻きすることにより形成されたものである、水素燃料輸送用ホースである。

【0014】

(第7発明の構成)

上記課題を解決するための本願第7発明(請求項7に記載の発明)の構成は、前記第1発明～第6発明に係る水素燃料輸送用ホースの複層構造が、次の少なくとも一項目に該当する、水素燃料輸送用ホースである。

(4) 前記ゴム最内層の外周に接して前記金属バリア層を設けている。

(5) 前記ゴム最内層の外周側層構造の一部を金属バリア層で構成し、かつその外周側に補強糸層を設けている。

(6) 内層側より順に、ゴム最内層／金属バリア層／中間ゴム層／補強糸層／ゴム外管層を備える。

(7) 上記(4)～(6)の複層構造において、少なくとも隣接するゴム最内層と金属バリア層が、あるいは隣接する全ての層間が、5kgf/inch以上の接着強度で接着されている。

【0015】

(第8発明の構成)

上記課題を解決するための本願第8発明(請求項8に記載の発明)の構成は、前記第7発明の(6)に係る中間ゴム層、あるいは前記第1発明～第7発明のいずれかに係る水素燃料輸送用ホースの複層構造中に任意の形態で含まれる中間ゴム層が、ブチルゴム(IIR)からなる、水素燃料輸送用ホースである。

【0016】

(第9発明の構成)

上記課題を解決するための本願第9発明(請求項9に記載の発明)の構成は、前記第7発明の(6)に係るゴム外管層、あるいは前記第1発明～第7発明のいずれかに係る水素燃料輸送用ホースの複層構造中に任意の形態で含まれるゴム外管層が、 $10^6 \Omega \cdot cm$ 以上の電気抵抗を示すゴム材料からなる、水素燃料輸送用ホースである。

【0017】

(第10発明の構成)

上記課題を解決するための本願第10発明（請求項10に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第9発明に係る水素燃料輸送用ホースであって、ホース全体としての電気抵抗が $10^6\ \Omega$ 以上の値を示す、水素燃料輸送用ホースである。

【0018】

（第11発明の構成）

上記課題を解決するための本願第11発明（請求項11に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第10発明に係る水素燃料輸送用ホースを抽出媒体を封入して熱老化条件で処理することにより、実使用下でホース内壁部より溶出され得る配合成分を予め抽出した、水素燃料輸送用ホースである。

【0019】

（第12発明の構成）

上記課題を解決するための本願第12発明（請求項12に記載の発明）の構成は、前記第1発明～第11発明に係る水素燃料輸送用ホースの両端部がSUSパイプと接続され、これらの接続部においてはホース内周面を前記パイプの外周面に対して接着させる処理がなされると共にスリーブ金具にて加締められている、水素燃料輸送用ホースの接続構造である。

【0020】

【発明の作用・効果】

（第1発明の作用・効果）

第1発明に係る水素燃料輸送用ホースは金属バリア層を備えるので、高度の水素ガス不透過性を発揮することができる。

【0021】

又、ホースの最内層にゴム材料を用いているので、金属バリア層が水素-高温水蒸気混合ガスに対して直接に暴露されない。従って、金属バリア層への水素ガスの浸透による金属の脆化が起こり難く、金属バリア層からの金属イオンの溶出による燃料電池触媒の被毒劣化も起こさない。ホースの最内層に樹脂材料を用いた場合にも類似の効果を期待できるが、この場合にはホースの柔軟性の悪化、パイプ接続部におけるシール性の低下等が著しくなる。

【0022】

イオンの溶出に関しては、最内層にゴム材料を用いる場合でも、硫黄や金属イオンがゴム材料から溶出すれば、燃料電池触媒の重大な被毒劣化を招く恐れがある。このような懸念を生じる最大の原因は、ゴム材料の加硫剤として酸化亜鉛等の金属酸化物及び／又は硫黄を利用している場合である。しかし第1発明において最内層に用いるゴム材料は、金属酸化物及び／又は硫黄を含まない加硫剤によって加硫されているので、別の特段の理由によってゴム材料に金属成分や硫黄成分が配合されていない限り、硫黄や金属イオンは溶出しない。

【0023】

(第2発明の作用・効果)

第2発明のように、ゴム最内層に用いたゴム材料が耐熱水性のゴム材料であると、ホース内を流通する高温水蒸気によるゴム最内層の熱劣化を防止できる。水蒸気が酸性又はアルカリ性に傾く場合もあり得るので、上記ゴム材料が耐酸性及び／又は耐アルカリ性のゴム材料であることにより、ゴム最内層の酸／アルカリ劣化を有効に防止できる。又、ゴム最内層のこのような各種劣化を防止することにより、結果的に水や水素ガスが金属バリア層まで浸透することによる金属イオンの溶出、金属バリア層の水素脆化等を防止することができる。更に、ゴム最内層に用いたゴム材料の電気抵抗が高い値に調整されていると、水素燃料輸送用ホースに起因して燃料電池の電気絶縁性を障害される恐れがない。

【0024】

(第3発明の作用・効果)

第3発明に係るE P D M, E P M, シリコーン変性E P D M, シリコーン変性E P M, F K M又はブチル系ゴムは、柔軟性、耐熱水性、耐酸性、耐アルカリ性等が良好であるため、第2発明の上記作用・効果が特に有効に発現される。

【0025】

(第4発明の作用・効果)

ゴム最内層に用いるゴム材料が、酸化亜鉛を用いない過酸化物加硫によって加硫されたE P D M又はE P Mである場合に、第1発明～第3発明の上記作用・効果がとりわけ有効に発現される。

【0026】

(第5発明の作用・効果)

金属バリア層が、金属の箔膜を樹脂フィルムで挟着した金属箔ラミネート層である場合、箔膜が樹脂フィルムによって保護されるため、非常に薄い箔膜によつて十分な水素ガスバリア性を持たせることができる。このため、金属バリア層自体が柔軟性に優れる。その結果、前記従来技術のように金属管や金属の蛇腹管を用いた場合に比較して、水素燃料輸送用ホースには十分な柔軟性が付与され、望ましい振動吸収性や衝撃吸収性等を發揮できる。

【0027】

又、水素ガスや水蒸気がある程度ゴム最内層を通過しても、金属箔に対する水素ガスや水蒸気の接触を樹脂フィルムが遮断するので、金属イオンの溶出、金属バリア層の水素脆化を一層完全に防止することができる。

【0028】

(第6発明の作用・効果)

金属箔ラミネート層は、第6発明に係るテープ状のラミネートシートを螺旋巻き又は縦添え巻きすることにより、簡易かつ迅速に形成することができる。螺旋巻きとは、1枚のテープ状のラミネートシートをスパイラルに巻いて全体として筒状に構成することを言い、縦添え巻きとは、1枚のテープ状のラミネートシートを幅方向添いに丸く巻いて全体として縦長の筒状に構成することを言う。

【0029】

ラミネートシートを一重巻きにする場合には相対的に作業性とホースの柔軟性が良く、ラミネートシートを二重巻き以上にする場合には水素ガスバリア性が一層向上する。

【0030】

(第7発明の作用・効果)

水素燃料輸送用ホースの複層構造は、第7発明の(4)のように構成すると、最も無駄が少なく、軽量性及び柔軟性に優れたホースとなる。第7発明の(5)のように構成すると、ゴム最内層及び金属バリア層に負荷する圧力に対して補強層が有效地にサポートし、かつ各種の外部衝撃等が補強層で遮断されて金属バリア層及びゴム最内層に及ばない。第7発明の(6)のような構成が、水素燃料輸送

用ホースの最も代表的な複層構造である。第7発明の(7)のように所定の層間を強く接着しておくことが、特に好ましい。

【0031】

(第8発明の作用・効果)

第8発明のように、ゴム材料としては水素ガスを透過させ難いIIRからなる中間ゴム層を設けることにより、金属バリア層が中間ゴム層によって有効に保護される効果に加え、水素燃料輸送用ホース全体としての水素ガスバリア性が更に向上する。

【0032】

(第9発明の作用・効果)

第9発明のように、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗を示すゴム材料からなるゴム外管層を設けることにより、水素燃料輸送用ホースが外部衝撃や薬品等との接触から有効に保護される効果に加え、水素燃料輸送用ホースの最外層に起因して燃料電池の電気絶縁性を障害される恐れがない。

【0033】

(第10発明の作用・効果)

第10発明のように、ホース全体としての電気抵抗が、 $10^6 \Omega$ 以上の値を示すように構成することにより、燃料電池の電気絶縁性を特に好ましく確保することができる。

【0034】

(第11発明の作用・効果)

水素燃料輸送用ホースが、若しゴム最内層等に例えれば不純物として微量の硫黄、金属、金属酸化物等を含んでいる場合でも、第11発明により、実使用下でのこれらの成分の溶出を有効に予防できる。

【0035】

(第12発明の作用・効果)

水素燃料輸送用ホースの両端部を第12発明のような接続構造をもってパイプと接続することにより、第1にホース先端が簡易にパイプ接続できる構造となり、第2にパイプ接続部における水素ガスシール性が十分に向上して水素燃料輸送

用ホース本来の優れた水素ガスバリア性が一層活かされ、第3に他種金属パイプを用いる場合に比較してパイプ内周面からの金属イオンの溶出を可及的に低減させることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】

次に、第1発明～第12発明の実施の形態について説明する。以下において単に「本発明」と言うときは第1発明～第12発明を一括して指している。

【0037】

【水素燃料輸送用ホース】

本発明に係る水素燃料輸送用ホースは、燃料電池車における水素燃料の輸送に用いられる複層構造のホースである。ホースの管形状は、いわゆる平滑管（ストレートな管形状）や曲がり管であっても、コルゲート管（ホースの少なくとも一部がコルゲート形状）であっても良い。ホースの複層構造の内容は限定されないが、少なくとも、金属酸化物及び／又は硫黄を含まない加硫剤によって加硫されたゴム材料を用いたゴム最内層と、その外周側の層構造の一部を構成する水素ガス不透過性の金属バリア層とを備えている。

【0038】

上記複層構造は、好ましくは、第7発明の（4）のようにゴム最内層の外周に接して前記金属バリア層を設けることができる。又、第7発明の（5）のようにゴム最内層の外周側層構造の一部を金属バリア層で構成し、かつその外周側に補強糸層を設けることができる。更に第7発明の（6）のように内層側より順に、ゴム最内層／金属バリア層／中間ゴム層／補強糸層／ゴム外管層を備える構成とすることができる。

【0039】

これらの複層構造において、少なくとも隣接するゴム最内層と金属バリア層が、あるいは隣接する全ての層間が、5 kgf/inch以上との接着強度で接着されていることが特に好ましい。各層を接着させるための接着剤、あるいは接着処理としては、公知の適宜なものを任意に採用すれば良い。

【0040】

水素燃料輸送用ホースは、ホース全体としての電気抵抗が $10^6 \Omega$ 以上、とりわけ $10^8 \Omega$ 以上の値を示すように構成されていることが好ましい。以上の電気抵抗値を実現するためには、後述のように、ゴム最内層やゴム外管層に電気抵抗の大きなゴム材料を用いることによって対策することができる。ホース全体の電気抵抗の測定には、例えば金属製加締め金具を装着し又は装着していないホースの両端間に所定の電圧を印加し、その時の電気抵抗を測定すると言う測定形態を用いることができる。

【0041】

水素燃料輸送用ホースのサイズは任意であるが、輸送流体がガスであることから、その流量をなるべく多くするため、例えば内径を $5 \sim 50 \text{ mm}$ 程度とすることが好ましい。ホースの耐圧性は必要に応じて任意に設計することができるが、水素ガスを高圧化して多量に流すためには、 1.5 MPa 程度の耐圧性を持たせることが好ましい。

【0042】

〔ゴム最内層〕

水素燃料輸送用ホースのゴム最内層には、酸化亜鉛等の金属酸化物や硫黄を含まない加硫剤によって加硫されたゴム材料を用いることができる。従って、ゴム最内層を構成するゴム材料の種類は、金属酸化物や硫黄を用いない加硫が可能である限りにおいて、任意である。但し、別途の特別な理由によって加硫剤以外の目的で金属化合物や硫黄成分を多く含むゴム材料は、好ましくない。

【0043】

水素燃料輸送用ホース（特にそのゴム最内層）から不特定の配合成分が溶出されることを更に抑制する方法として、予め以下の前処理を施すことも好ましい。即ち、配管前のホースに抽出溶媒（例えば、純水）を一旦封入して、所定の熱老化条件等で処理することにより、配管後に溶出され得る配合成分を予め抽出してしまうのである。

【0044】

好ましく例示されるゴム材料は、耐熱水性のゴム材料、特に 120°C の熱水によっても劣化し難いゴム材料である。好ましく例示される他のゴム材料は、耐

酸性及び／又は耐アルカリ性のゴム材料である。好ましく例示される更に他のゴム材料は、電気抵抗の大きなゴム材料、特に電気抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、とりわけ $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のゴム材料である。

【0045】

上記のような好ましいゴム材料として、具体的には、E P D M, E P M, シリコーン変性E P D M, シリコーン変性E P M, F K M又はブチル系ゴムが例示される。ブチル系ゴムには、ブチルゴム(I I R), 臭素化ブチルゴム(Br-I I R)や塩素化ブチルゴム(Cl-I I R)等のハロゲン化ブチルゴムが含まれる。とりわけ好ましいゴム材料が、酸化亜鉛を用いない過酸化物加硫によって加硫されたE P D M又はE P Mである。

【0046】

ゴム最内層の上記以外的好ましい条件としては、硬度が50～80であること、肉厚が0.2mm以上であることが挙げられる。

【0047】

〔金属バリア層〕

第1発明において、金属バリア層の種類は限定されない、極端な場合、柔軟性を犠牲にするなら金属管や金属蛇腹管を用いることも可能である。但し、本発明に係る水素燃料輸送用ホースの金属バリア層としては、金属の箔膜を樹脂フィルムで接着した金属箔ラミネート層を用いることが、より好ましい。

【0048】

金属箔膜の材料種は限定されないが、流体バリア性、薄膜加工時の展伸性、薄膜状態での変形追従性等の諸特性の内、一以上の点で優れたアルミニウム、ステンレス(S U S), チタン等が好ましく、とりわけアルミニウム又はS U Sが好ましい。

【0049】

金属箔膜の厚さは限定されないが、ホースの柔軟性と金属箔膜の流体バリア性とのバランス等から、 $5 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $7 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度とされる。ラミネート用の樹脂フィルムの厚さも任意に設定することができるが、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度とされる。

【0050】

樹脂フィルムの材料種は限定されないが、ポリアミド（P A），ポリエチレンテレフタレート（P E T），ポリエチレン（P E），ポリプロピレン（P P），エチレン－ビニルアルコール共重合体（E V O H）又はポリフェニレンサルファイド（P P S）等が好ましく、特に耐熱性等の諸特性のバランスの点でP Aが好ましい。

【0051】

金属箔ラミネート層の形成方法は、隙間のない状態で構成されている限りにおいて限定されない。しかし一般的には、工程の迅速性やシール性の高さ等の見地から、金属の箔膜をラミネート用の樹脂フィルムで接着してなるテープ状のラミネートシートを螺旋巻きあるいは縦添え巻きして構成することが好ましい。

【0052】

上記螺旋巻きあるいは縦添え巻きにおいて、金属箔ラミネート層の流体シール性の見地からは、ラミネートフィルムの端縁部同士に一定の重ね代を設けて巻くこと、特にその重ね代において接着剤により端縁部同士を接着することが好ましい。重ね代の部分を接着しておくと、筒状の金属箔ラミネート層の形状保持の上からも好ましい。

【0053】

〔中間ゴム層／補強糸層／ゴム外管層〕

水素燃料輸送用ホースの複層構造の構成において中間ゴム層を設ける場合は、輸送流体に対する不透過性、柔軟性、コスト、隣接層との接着性等を考慮して、適宜なゴム材料を選択使用すれば良い。中間ゴム層を、ゴム材料としては水素ガスを透過させ難いI I Rを用いて構成することが、特に好ましい。

【0054】

水素燃料輸送用ホースに設ける補強層としては、耐圧性等を考慮して補強糸の打ち込み本数や編み角等が設計された、通常の構成の補強糸層を採用することができる。補強糸としては、P E T糸、ビニロン糸、レーヨン糸、アラミド糸、ナイロン糸等を適宜に選択すれば良い。

【0055】

水素燃料輸送用ホースに設けるゴム外管層の構成材料は限定されないが、耐候性や耐オゾン性、耐熱性、柔軟性等を備えるゴム材料、例えばE P D M、ヒドリンゴム（G E C O）、クロロフルフロン化ポリエチレンゴム（C S M）、アクリルゴム（A C M）等を適宜に選択して使用できる。ゴム外管層は 10^6 Ω・cm以上、とりわけ 10^8 Ω・cm以上の電気抵抗を示すゴム材料を以て構成することが好ましい。

【0056】

〔水素燃料輸送用ホースの接続構造〕

本発明に係る水素燃料輸送用ホースは、その配管に当たり、パイプとの接続部においてホース内周面（ゴム最内層の内周面）をパイプ外周面に対して接着させる処理を行い、かつ、接続したホース先端部を金具にて加締めると言うパイプ接続構造を取ることが好ましい。

【0057】

更に好ましくは、パイプとしてS U Sパイプが用いられ、パイプ外表面に予め塗布やディップにより接着剤を施してホースを接続する。上記加締め用の金具としては、例えばS U S製のスリーブを好ましく使用することができるが、これに限定されず、アルミニウムや鉄又はこれらをメッキしたもの等、他の金属製のものを用いることもできる。

【0058】

〔実施例〕

〔実施例、比較例に係るホースの作製〕

末尾の表1に示す実施例1、実施例2、比較例1及び比較例2に係るホースを作製した。表1にはホース最内層の構成のみを記載したが、実際には、各例のホースはいずれも内径を15mm（比較例2においては平滑部の内径を15mm）とし、かつ、次のような構造に構成した。複層構造とした例においては、各層間に適宜な接着剤による接着処理を施した。

【0059】

実施例1：最内層が酸化亜鉛を用いない過酸化物加硫のE P D Mを用いた厚さ1.2mmのゴム層からなり、その外周側に順次、アルミニウム箔をポリアミド

フィルムで接着したラミネートシートからなるラミネート層、IIRを用いた厚さ0.5mmの中間ゴム層、PET糸を通常の態様でスパイラル巻きしてなる補強層、EPDMを用いた厚さ1.0mmのゴム外管層を形成した。

【0060】

実施例2：最内層が過酸化物加硫のFKMを用いた厚さ1.2mmのゴム層からなり、その外周側に順次、実施例1と同一の複層構造を構成した。

【0061】

比較例1：最内層が硫黄加硫のEPDMを用いた厚さ1.2mmのゴム層からなり、その外周側に順次、実施例1と同一の複層構造を構成した。

【0062】

比較例2：厚さ1.0mmのSUS製のベローズ管（蛇腹管）からなる。

【0063】

〔実施例、比較例に係るホースの評価〕

上記各例に係るホースの性能につき、以下に掲げる項目を、併記する評価方法により評価した。又、各評価項目について要求値又は要求基準も併記した。

【0064】

そして、各項目の評価結果を表1に記入した。記入内容につき、「○」又は「OK」は要求値又は要求基準をクリアしていたことを、「◎」は要求値又は要求基準を大きくクリアしていたことを、「×」又は「NG」は要求値又は要求基準に達していなかったことを、それぞれ示す。表1にはコスト評価も付記した。

【0065】

柔軟性：各例に係るホースを直径300mmのマンドレルに巻き付けることを試み、容易に巻き付けることができたものを「◎」、巻き付けることが可能であったものを「○」、巻き付けることができなかつたものを「×」と評価した。

【0066】

透過性：各例に係るホースの一端を密栓し、図1に示すようにホース1の他端を常時1MPaのガス圧としたヘリウムガス（水素ガスの代替）封入のボンベ2に接続した。このホース1を、80°Cの恒温水槽3におけるフード4の直下位置で水浴状態に前処理として1週間保持し、その後ホース1を透過していくヘリ

ウムガスの気泡5を全てフード4によってシリンダー6内に導き、3日間の透過ヘリウムガスの合計量を測定した。そしてホース長1m当たり、1時間当たりのヘリウムガス透過量を算出し、ヘリウムガス透過量が $5\text{ ml}/\text{m}/\text{h}$ 以下であるものを「OK」、 $5\text{ ml}/\text{m}/\text{h}$ を超えるものを「NG」とした。

【0067】

耐水素性：各例に係るホースに水素ガスを0.9MPaの内圧で封入し、室温下で168時間放置した後の柔軟性その他の物性の変化を評価した。評価の対象は、実施例1、実施例2及び比較例1についてはゴム最内層であり、比較例2についてはベローズ管である。要求基準の内容は、硬化、軟化あるいは物性（シリル性、耐圧性、接着性）の著しい低下がないこと、とした。

【0068】

耐水蒸気性：各例に係るホースに純水を封入し、 120°C で168時間放置した後の柔軟性その他の物性の変化を評価した。評価の対象及び要求基準の内容は、上記「耐水素性」の場合と同様とした。

【0069】

耐酸性：各例に係るホースに33%濃度の酢酸水溶液を封入し、 120°C で168時間放置した後の柔軟性その他の物性の変化を評価した。評価の対象及び要求基準の内容は、上記「耐水素性」の場合と同様とした。

【0070】

耐アルカリ性：各例に係るホースに10%濃度のアンモニア水溶液を封入し、 120°C で168時間放置した後の柔軟性その他の物性の変化を評価した。評価の対象及び要求基準の内容は、上記「耐水素性」の場合と同様とした。

【0071】

抽出性：各例に係るホースに超純水を封入し、 120°C で168時間放置した後に封入水を回収して、抽出物を分析した。要求値は、封入水中の総抽出物量が1重量%以下で、かつその中の金属イオン、ハロゲン又は硫黄が 1 ppm 以下であること、とした。

【0072】

電気抵抗：各例に係るホースの最内層材、最外層材の体積固有抵抗値をJIS

K 6911に従い測定した。要求値は、いずれの測定対象も $10^6 \Omega \cdot c$ m以上であること、とした。ホース全体（比較例2では、ベローズ管）の体積固有抵抗値の測定は、ホースの両端にSUS製のスリーブを装着した状態でホースの両端間に500Vの電圧を印加し、その時の電気抵抗を測定することによって行った。要求値は、 $10^6 \Omega$ 以上とした。

【0073】

耐圧性：各例に係るホースの一端を密栓すると共に他端を水圧ポンプに連結して、ホースに3MPaの水圧を負荷した。要求基準は、かかる水圧の負荷によりホースの漏れ又は破裂が起こらないこと、とした。

【0074】

耐熱性：各例に係るホースを120°Cで168時間の熱処理に供した後、ホースの一端を密栓すると共に他端を水圧ポンプに連結して、ホースに3MPaの水圧を負荷した。要求基準は、かかる水圧の負荷によりホースの漏れ又は破裂が起こらないこと、とした。

【0075】

接着性：各例に係るホースを120°Cで168時間の熱処理に供した後、それらのホースにおける各層間の接着強度を定法に従い測定した。要求値は、各層間の接着強度が5kgf/inch以上であること、とした。

【0076】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
構成	最内層	EPDM 過酸化物加硫 (ZnOなし)	3元系FKM 過酸化物加硫	EPDM 硫黄加硫	SUS製 ペローズ管
	バリア層	PP/AI/PP	PA/AI/PA	—	—
性能	柔軟性	○	○	◎	×
	透過性	OK	OK	NG	OK
	耐圧性	OK	OK	OK	OK
	耐熱性	OK	OK	OK	OK
	耐水素性	OK	OK	OK	OK
	耐水蒸気性	OK	OK	OK	OK
	耐酸性	OK	OK	OK	OK
	耐アルカリ性	OK	OK	OK	OK
	抽出性	OK	OK	NG	OK
	電気抵抗	OK	OK	OK	NG
接着性		OK	OK	OK	OK
コスト		○	○	◎	×

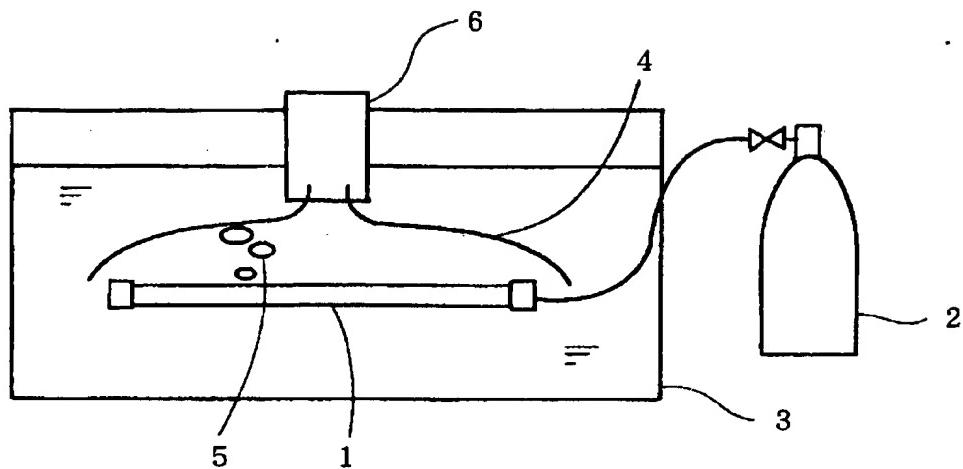
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例における透過性の測定方法を示す図である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池車用の水素燃料輸送ホースにおいて、水素ガスバリア性や電気絶縁性に優れ、かつ高温水蒸気中へのイオン溶出に基づく燃料電池触媒の被毒を起こさないホースを提供する。

【解決手段】 金属酸化物又は硫黄を含まない加硫剤で加硫されたゴム材料を用いた最内層と、その外周の層構造の構成要素である金属バリア層（好ましくは、柔軟性を考慮した金属箔ラミネート層）とを備える水素燃料輸送ホース。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000219602]

1. 変更年月日 1999年11月15日

[変更理由] 住所変更

住 所 愛知県小牧市東三丁目1番地
氏 名 東海ゴム工業株式会社